

Z. Klin. Chem. Klin. Biochem.
12. Jg. 1974, S. 321–326

Zur Luftanalyse im Ultraspurenbereich — Untersuchungen zur praktischen Verwendung der Kombination Thermogradientrohr-Gaschromatograph-Massenspektrometer

Von J. Angerer und A. Haag

Aus dem Zentralinstitut für Arbeitsmedizin (Direktor: Prof. Dr. G. Lehnert) bei der Gesundheitsbehörde der Freien und Hansestadt Hamburg und dem Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg

(Eingegangen am 2. Januar/20. März 1974)

Es wurde gezeigt, daß die chromatographischen Vorgänge auf dem Thermogradientrohr bei der Probennahme und -elution reproduzierbar verlaufen. Damit ist eine wichtige Voraussetzung zur Anwendbarkeit dieser Technik gegeben. Darüber hinaus ergab sich, daß auf dem Thermogradientrohr eine „gaschromatographische“ Vortrennung des Substanzgemisches erreicht wird. Diese Vortrennung wird aufgehoben, wenn die Elution umgekehrt zur Ansaugrichtung durchgeführt wird. Durch Variation der Elutionsbedingungen kann die Spezifität und Selektivität der Methode erhöht werden. Das gleiche gilt für die Wahl verschiedener Phasen im Thermogradientrohr, sowie für die Verwendung von selektiven Detektoren wie dem Massenspektrometer. Eine weitere Erhöhung der Spezifität sowie eine drastische Erniedrigung der Nachweisgrenzen könnte durch den Einsatz der Massenfragmentographie als Detektionssystem erreicht werden. Damit wäre es möglich, selbst kleinste Anteile eines Multikomponenten-Systems, wie der von uns analysierten Raumluft, spezifisch zu bestimmen.

Außerdem wurden die Hauptkomponenten der von uns analysierten Raumluft massenspektrometrisch identifiziert.

The analysis of the components of air in the ultra trace range. Studies on the practical application of the thermogradient tube-gas chromatograph-mass spectrometer combination

It was shown that sampling and elution are reproducible with a thermogradient tube. An important requirement for the application of this technique is therefore satisfied. Furthermore, it was found that a „gas chromatographic“ pre-separation occurs on the thermogradient tube. This pre-separation is abolished if the elution and uptake are in opposite directions. The specificity and selectivity of the method can be increased by variation of the elution conditions, by the choice of phase in the thermogradient tube, and by the use of selective detectors, such as the mass spectrometer. A further increase in specificity, and a very marked reduction of the detection limits was achieved by using mass fragmentography as the detection system. It was thus possible to determine specifically the smallest concentrations in a multicomponent system, for example, air. Furthermore, the main components in air were identified by mass spectrometry.

Unter apparativen Gesichtspunkten haben wir kürzlich eine neue Methode zur Analyse von Ultraspuren organischer Substanzen in der Luft vorgestellt (1). Sie verbindet die Leistungsfähigkeit einer Gaschromatographie-Massenspektrometrie-Kombination in der Abtrennung und dem identifizierenden Nachweis von Komponenten komplexer Gemische mit einem speziellen Anreicherungsverfahren, der sogenannten Thermogradienttechnik (2). Mit dieser Technik gelingt es, organische Verbindungen quantitativ zu bestimmen, die in Konzentrationen von $< 0,1 \mu\text{g/l}$ in der Luft vorliegen (3).

Im Hinblick auf die praktische Anwendbarkeit der Thermogradient-Technik untersuchten wir nun die Reproduzierbarkeit der Probenanreicherung und -elution sowie deren Mechanismen, außerdem die Einflüsse, wie sie durch die Wahl verschiedener Phasen des Thermogradientrohres sowie durch die Art der Probenaufgabe entstehen. Besondere Aufmerksamkeit wurde dabei den aromatischen Kohlenwasserstoffen gewidmet, die unter arbeits- und umweltmedizinischen Aspekten zunehmend an Bedeutung gewinnen. Daneben gelang es, eine Reihe von Komponenten der Raumluft massenspektrometrisch zu identifizieren.

Methode

Zur Anreicherung der Spurenkomponenten wurde die Probenluft (rund 2l) durch eine klassische gaschromatographische Trennsäule gesaugt, die mit einem Absorptionsmittel oder mit einem mit stationärer Phase belegten Träger gefüllt war. Dieses sogenannte Thermogradientrohr wurde während der Anreicherungsphase im Gegenstrom mit dem Dampf von flüssigem Stickstoff gekühlt. Anschließend wurden die retinierten Stoffe unter Erwärmung mit einem Trägergasstrom auf die eigentliche gaschromatographische Trennsäule aufgebracht. Als Detektoren wandten wir ein Massenspektrometer bzw. einen Flammenionisationsdetektor an.

Thermogradientrohr, Probenanreicherung und -elution
Die benutzten Thermogradientrohre bestanden aus zwei konzentrischen Rohren.

1. *Sorptionsrohr*
Länge 30 cm, Innendurchmesser 4 mm;
2. *Kühlrohr*
Länge 25 cm, Außendurchmesser 12 mm.

Als Säulenfüllungen wurden 10% Dexsil GC 300 auf Chromosorb G/AW-DMCS, Poropak Q, Molekularsieb 5 A sowie 20% Silikonöl XE 60 auf Chromosorb G/AW-DMCS 80–100 mesh verwendet. Die Länge des Sorptionsbettes betrug 25 cm.

Im Anreicherungs-schritt wurde das Thermogradientrohr im Gegenstrom mit dem Dampf von flüssigem Stickstoff gekühlt. Mit einer Pumpe wurden in 10 Minuten bei konstanter Durchflußrate jeweils 2l der Probenluft durch das Thermogradientrohr gesaugt. Der Entnahmecort blieb bei allen Versuchen gleich und unterlag

keinen wesentlichen Schwankungen hinsichtlich der Probenzusammensetzung. Nach der Probenahme wurde das Thermogradientrohr mit dem gaschromatographischen Einlaßsystem bzw. direkt mit dem Detektor verbunden und in Ansaugrichtung (Abb. 1.2) oder gegen die Ansaugrichtung (Abb. 1.3) eluiert. Als Trägergas diente Helium mit einer Durchflußrate von 15 ml/min. Das Helium wurde vorher zur Reinigung durch eine 2 m lange, gewendelte und mit flüssigem Stickstoff gekühlte Falle geleitet. Während der Elutionszeit (5 min) wurde das Thermogradientrohr im Gradient mit Heißluft von 220° C erwärmt. Der verwendete Heißluftgenerator besaß eine konstante Förderleistung.

Gaschromatographie

Als gaschromatographische Trennsäule wurde eine 4 m lange Stahlsäule mit einem Innendurchmesser von 3,2 mm verwendet. Das Säulenmaterial war 20 % Silikonöl SE 30 auf Chromosorb W/AW-DMCS 60–80 mesh. Die Säulentemperatur wurde mit einem linearen Temperaturprogramm von – 150° C auf + 200° C aufgeheizt. Die Temperaturanstiegsrate betrug 7,5° C/min. Außerdem wurde das Thermogradientrohr ohne Zwischenschaltung einer gaschromatographischen Trennsäule an den jeweiligen Detektor angeschlossen.

Detektoren

Als Detektoren fanden wahlweise ein Flammenionisationsdetektor (FID) sowie die Detektorkombination Elektronenionisationsdetektor (EID)-Massenspektrometer (MS) Anwendung. Als Gaschromatograph diente ein Gerät der Firma Becker, Delft, vom Typ 409 mit Tieftemperatureinrichtung. Zur Probenahme wurde ein Gerät der Firma AMA Analysentechnik, Hilden, verwendet.

Massenspektrometrie

Eingesetzt wurde ein GC-MS-Kombinationsgerät Varian-MAT 111 der Firma Varian-MAT GmbH, Bremen, mit Doppelionenquelle (EID 20 eV, MSD 80 eV, Betriebstemperatur 200° C). Die gaschromatographisch getrennten Komponenten wurden über einen variablen Spaltseparator und eine geheizte Einlaßleitung in die Ionenquelle des Massenspektrometers überführt. Anhand des mit EID erzeugten Leitchromatogramms konnten – sofern nicht kontinuierlich gescannt wurde – die MS-Durchläufe der interessierenden Komponenten zeitrichtig gestartet werden. Zur Registrierung der Massenspektren (100 ME pro Sekunde) diente ein Zweikanal-Galvanometerschreiber „Oscilloport“ der Firma Siemens AG.

Ergebnisse und Diskussion

Zunächst wurde das Retentionsverhalten einiger charakteristischer Komponenten untersucht. Als Detektor diente ein Flammenionisationsdetektor (FID) und der Elektronenionisationsdetektor (EID) eines Massenspektrometers.

Die Probenluft wurde an jeweils der gleichen Stelle entnommen. Es handelt sich dabei um Raumluft, deren Zusammensetzung keinen hohen Schwankungen unterliegt. Das Retentionsverhalten wird anhand der relativen Retentionen (α) (4) geschildert. Dabei werden die einzelnen Gesamtretentionswerte auf die Retentionszeit einer charakteristischen Komponente (Trimethylbenzol) bezogen, die am Ende des Chromatogramms eluiert wird.

Tabelle 1 zeigt einen Überblick über die relativen Retentionen spezieller Komponenten, die an verschiedenen Tagen gemessen wurden. Die mit den beiden Detektorsystemen erhaltenen Werte sind einander gegenübergestellt. Es wurde der Bereich, ausgedrückt in relativen Retentionseinheiten, berechnet, außerhalb dessen ein auftretender Peak mit einer Irrtumswahrscheinlichkeit von 5 % von einer anderen Komponente erzeugt wird [$2(kn \cdot s)$] (5). Diesem Wert wurde die jeweilige Basisbreite (b) sowie die Halbwertsbreite ($b_{0,5}$) als Vergleichsgröße gegenübergestellt. Die Größe dieses Bereiches läßt sich auf die relativ geringe Versuchszahl und durch den Bezug auf nur einen Standard zurückführen. Es geht jedoch hervor, daß eine qualitative Identifizierung anhand von Retentionszeiten allein ausgeschlossen ist. Unabhängig davon und trotz dieser rein zahlenmäßig groß erscheinenden Toleranzbereiche scheinen die Chromatogramme auf Grund der Reihenfolge sowie der Größenverhältnisse der einzelnen Peaks charakteristisch und reproduzierbar für bestimmte Luftproben zu sein. Betrachtet man nämlich

Tab. 1. Auf Trimethylbenzol bezogene relative Retentionen (α) verschiedener Substanzen in zeitlich differierenden Versuchen. Halbwertsbreiten ($b_{0,5}$), Basisbreiten (b) und Toleranzbereich [$2(kn \cdot s)$] in relativen Retentionen. t-Test (t) nach Student (* $p < 0,05$).

Datum	Substanz	Methanol		Aceton		Benzol	
		FID	EID	FID	EID	FID	EID
6. 9. 72		0,545	—	—	—	0,773	—
6. 9. 72		0,578	—	—	—	0,775	—
20. 9. 72		0,557	—	0,624	—	0,775	—
20. 9. 72		0,568	—	0,622	—	0,769	—
21. 9. 72		0,559	—	0,625	—	0,774	—
21. 9. 72		0,562	—	—	—	0,775	—
19. 1. 73		—	0,561	—	0,619	—	0,767
22. 1. 73		—	0,553	—	0,618	—	0,769
23. 1. 73		—	0,568	—	0,620	—	0,775
$\bar{\alpha}$		0,5615	0,5607	0,6237	0,6190	0,7735	0,7703
$\pm s$		0,0111	0,0075	0,0015	0,0010	0,0023	0,0043
$b_{0,5}$		0,00277	—	0,0037	—	0,00347	—
b		0,004706	—	0,006287	—	0,005896	—
$2(kn \cdot s)$		0,0616	0,07452	0,0149	0,00992	0,01278	0,0416
t		– 0,1157		– 4,427*		– 1,5028	

die Auflösung (R) (6) zweier isomerer Xylole, so stellt man fest, daß sowohl deren Qualität (4 σ Trennung) wie deren Reproduzierbarkeit, ausgedrückt in der Variabilität (V), sehr befriedigend sind (Tab. 2). Außerdem zeigt sich, daß die Standardabweichungen so gering sind, daß eine Verwechslung zwischen 2 Komponenten praktisch ausgeschlossen werden kann.

Gemessen an der im Vergleich zu einer normalen GC-Aufgabe z. B. mittels einer Spritze oder Probenschleife langen Zeit der Probenanreicherung und -aufgabe (5 min), läßt sich aus diesen Werten auf eine große Reproduzierbarkeit der chromatographischen Vorgänge auf der Thermogradient-Säule sowohl bei der Probenahme wie bei der Probenelution schließen.

Die Probenanreicherung im sowie die Probenaufgabe aus dem Thermogradientrohr in der oben beschriebenen Weise (Dexsil GC-300) ist jedoch *unspezifisch* und weitgehend *unselektiv*. Den Begriffen Spezifität und Selektivität werden im weiteren die Definitionen von H. Kaiser zugrunde gelegt (7). Die Analyse des daraus resultierenden Vielkomponentensystems wirft qualitative wie quantitative Probleme auf.

Die qualitative Identifizierung ist in dieser Form grundsätzlich nur mit einem streng selektiven Detektor, z. B. dem Massenspektrometer möglich, wobei die quantitative Auswertung unter anderem durch eine Diskriminierung im Separator des GC-MS-Systems erschwert wird. Umgekehrt liegen die Probleme bei der Kombination unselektive Anreicherung – Gaschromatographie – unselektiver Detektor.

In Ausnahmefällen, wie bei der mehrfachen Analyse ähnlich zusammengesetzter Luftproben, ist eine Übertragung der mit dem EID-MS-System erhaltenen Daten auf FID-Chromatogramme möglich. Ein t-Test (8) zeigt (Tab. 1) nämlich keinen Unterschied im Retentionsverhalten der

Tab. 2. Auflösung (R) zwischen Xylol I und Xylol II. Der Mittelwert der Auflösung (R), deren Standardabweichung (s) sowie Variabilität (V) werden angegeben.

Versuchsdatum	R
6. 9. 72	1,3477
6. 9. 72	0,9733
20. 9. 72	1,4226
20. 9. 72	1,0482
21. 9. 72	1,0482
21. 9. 72	1,1980
\bar{R}	1,1730
s	0,1813
V [%]	15,46

einzelnen Komponenten in Abhängigkeit von der Art des Detektors. Trotzdem erscheint eine spezifischere und selektivere Probenanreicherung wie Probenaufgabe im Hinblick auf beide Systeme wünschenswert. Dadurch würde auch die Möglichkeit geschaffen, Praktiken, wie sie in der Gaschromatographie allgemein Anwendung finden, auf diese Technik anzuwenden. Dazu zählt z. B. die Zumischung von Standardsubstanzen zur quantitativen wie qualitativen Auswertung. Darüber hinaus erleichtert eine größere Selektivität die Beschränkung auf bestimmte interessierende Stoffe oder Stoffgruppen. Neben einer geringeren Analysenzeit erreicht man eine kleinere Nachweisgrenze sowie eine Erhöhung der allgemeinen analytischen Zuverlässigkeit.

Ein weiteres Problem dieser Technik ist die Analyse von Ultraspuren in Gegenwart großer Konzentrationen anderer Stoffe. So überlagert z. B. der im Verhältnis zu organischen Komponenten große Wassergehalt der Luft einen Teil des EID-Chromatogramms des Massenspektrometers.

Xylol I		Xylol II		Xylol III		Trimethylbenzol	
FID	EID	FID	EID	FID	EID	FID	EID
0,924	—	0,933	—	0,942	—	0,989	—
0,936	—	0,935	—	0,942	—	0,990	—
0,920	—	0,9295	—	0,939	—	0,982	—
0,926	—	0,933	—	0,941	—	0,985	—
0,928	—	0,935	—	0,943	—	—	—
0,927	—	0,935	—	0,942	—	0,993	—
—	0,913	—	0,928	—	0,935	—	0,990
—	0,919	—	0,935	—	0,945	—	0,978
—	0,926	—	0,944	—	0,946	—	0,984
0,9258	0,9193	0,9335	0,9357	0,9415	0,9420	0,9878	0,9843
0,0035	0,0065	0,0012	0,0080	0,0014	0,0061	0,0043	0,0055
0,00416	—	0,0037	—	0,00324	—	0,00462	—
0,007068	—	0,006287	—	0,00550	—	0,007850	—
0,01944	0,0644	0,00666	0,0794	0,00778	0,0606	0,02614	0,0546
— 2,0162	—	0,6948	—	0,2047	—	— 0,9990	—

Eine Erhöhung der Selektivität und der Spezifität bietet sich in der Wahl

1. des Detektors
2. der Bedingungen der Probennahme und -elution
3. der stationären Phase des Thermogradientrohres
4. der stationären Phase der gaschromatographischen Säule bzw. in der Kombination dieser 4 Möglichkeiten an.

Zu 1.

Im Gegensatz zum wenig selektiven FID konnte durch das streng selektive Massenspektrometer eine Reihe von Substanzen qualitativ identifiziert werden. Tabelle 3 zeigt einige der von uns massenspektrometrisch identifizierten Komponenten. In allen angegebenen Fällen konnte die Identität der einzelnen Komponenten anhand gut sichtbarer Molekülionen und eindeutiger Fragmentierungsverläufe gesichert werden. Sie stimmen (auch in den relativen Ionenintensitäten) mit Angaben in der Literatur (9, 10) gut überein. Eine Unterscheidung einzelner isomerer Stoffe, z. B. der Xylole, konnte massenspektrometrisch nicht getroffen werden. Sie wurden deshalb in Tabelle 1 als Xylol I-III bezeichnet. Bei der wiederholten Analyse ähnlich zusammengesetzter Luftproben zeigte sich, daß das Retentionsverhalten der einzelnen Komponenten gleich ist. So konnten diesen Substanzen einzelne Peaks des FID-Chromatogramms zugeordnet werden.

Eine einfachere Möglichkeit der qualitativen und gleichzeitig quantitativen Analyse bietet die Kombination FID-MS. Eine wünschenswerte Erhöhung der Spezifität der Methode wird dadurch jedoch nicht erreicht. Sie könnte durch die Anwendung der sogenannten Massenfragmentographie (multiple oder selective ion detection) oder ähnlich spezifischer Detektionsmethoden erreicht werden.

Tab. 3. Liste der massenspektrometrisch identifizierten Komponenten

Methan	Pentan
Methanol	Penten
Dichlormethan	Pentadien
Methylchlorid	Hexan
Freon 22 (CF_2ClH)	Benzol
Freon 12 (CF_2Cl_2)	Trichlorbenzol
Äthan	Heptan
Äthanol	Toluol
Äthylen	Oktan
Aceton	p-Xylol
Trichloräthylen	m-Xylol
Tetrachloräthylen	o-Xylol
Fluor-1,1-Dichloräthan	Trimethylbenzole
Propan	Methyläthylbenzol
Butan	
Buten	
Butin	
Isobutanol	
Diäthyläther	

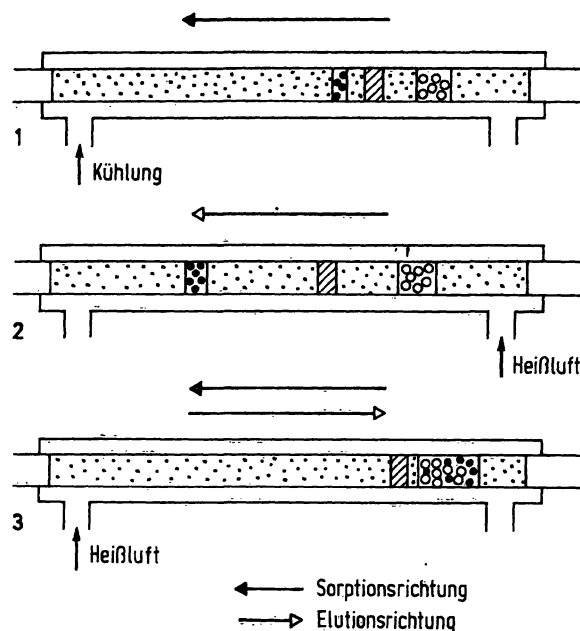


Abb. 1. Schematische Darstellung der chromatographischen Vorgänge auf dem Thermogradientrohr bei der Probenanreicherung (1) sowie bei der Probenelution *ohne* Umkehrung der Betriebsrichtung (2) und *mit* Umkehr der Betriebsrichtung (3) im Gradient.

Zu 2.

Um zu klären, wie eine erhöhte Selektivität und Spezifität durch die Änderung der Bedingungen bei Probenahme und -elution erzielt werden kann, haben wir den chromatographischen Mechanismus auf dem Thermogradientrohr untersucht:

- a) Anreicherung und Elution im Gradient *ohne* Umkehr der Strömungsrichtung (Abb. 1).

Nach dem Beladen wurde das Thermogradientrohr *direkt* mit dem Flammenionisationsdetektor bzw. über den Separator mit der Ionenquelle des MS-Gerätes als Detektor gekoppelt. Anschließend wurde mit Heißluft im Temperatur-Gradient eluiert. Das FID-Chromatogramm zeigt 5 Peaks (Abb. 2).

Diese Peaks ließen sich durch kontinuierlich aufgenommene Massenspektren einzelnen Substanzen bzw. Substanzgruppen zuordnen. Die Vortrennung auf dem Thermogradientrohr macht also eine selektive Aufgabe prinzipiell möglich, wenn es z. B. durch Umleitung des Trägergasstromes bzw. durch Variation der Sorptionsbettlänge gelingt, nur eine interessierende Substanzgruppe auf die GC-Säule aufzugeben. Wichtig erscheint dieser Aspekt z. B. im Hinblick auf das Wasser oder andere im Überschuß vorhandene Komponenten, die auf diese Weise abgetrennt werden könnten.

- b) Bei der Anreicherung und Elution im Gradient *mit* Umkehr der Strömungsrichtung (Abb. 1)

wird die erzielte Vortrennung aufgehoben. Diese „Blockaufgabe“ ist unspezifisch und damit in diesem Fall wenig

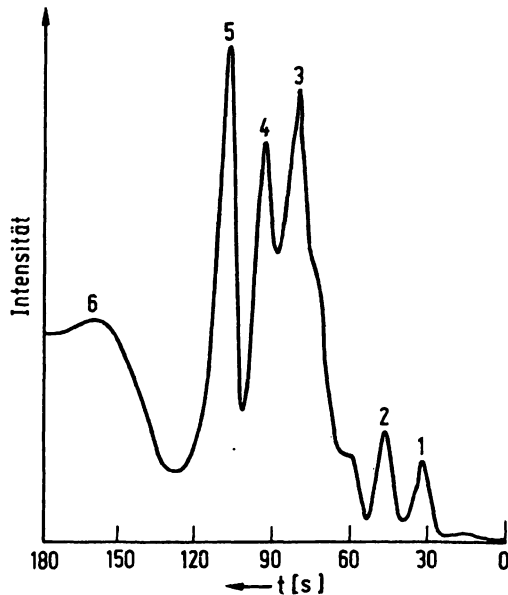


Abb. 2. Elutionschromatogramm durch direkte Kopplung des Thermogradientrohres an den Detektor (FID). Die Elution erfolgt *ohne* Umkehrung der Betriebsrichtung. Stationäre Phase: Dexsil GC 300. 1 Pentadien; 2 Benzol; 3 Toluol, Tetrachloräthylen; 4 Xylole; 5 Trimethylbenzole; 6 Wasser.

wünschenswert (Abb. 3). Das Wasser wird nicht mehr abgetrennt, sondern überlagert Teile des EID-Chromatogramms und macht sich auch im FID-Chromatogramm bemerkbar.

Eine isotherme Elution aus dem Thermogradientrohr wurde nicht durchgeführt.

Zu 3.

Die Verwendung verschiedener Sorptionsmittel im Thermogradientrohr erlaubt eine Erhöhung der Selektivität wie Spezifität der Methode. Im Gegensatz zu den verwen-

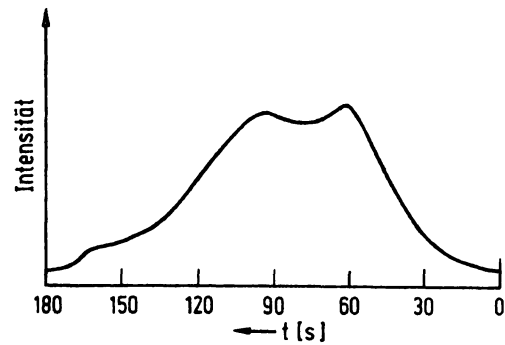


Abb. 3. Elutionschromatogramm durch direkte Kopplung des Thermogradientrohres an den Detektor (FID). Die Elution erfolgt *mit* Umkehr der Betriebsrichtung. Stationäre Phase: Dexsil 300 GC.

deten belegten Trägermaterialien, z. B. mit Dexsil GC-300 (Abb. 4a), ermöglichte die Anwendung von oberflächenaktiven Trägern eine spezifischere Probenanreicherung. Auf dem Molekularsieb (Abb. 4b) wurden die einfachen aromatischen Kohlenwasserstoffe zurückgehalten, während auf dem polymeren Porapak Q hauptsächlich niedrige Kohlenwasserstoffe wie z. B. Äthylen angereichert wurden (Abb. 4c). Außerdem gelang es durch diese Sorptionsmittel den störenden Einfluß des Wasser zu eliminieren. Während es von dem Molekularsieb überhaupt zurückgehalten wurde, wird es bei Porapak Q vor den niedrigen Kohlenwasserstoffen eluiert und damit abgetrennt.

Mit der hier vorgestellten Methode sollte es möglich sein, eine Bestandsaufnahme sämtlicher Verbindungen durchzuführen, die als Luftverunreinigungen auftreten. Darüber hinaus ergibt sich die Möglichkeit, neu auftretende und als Umweltgifte infragekommende Substanzen frühzeitig zu erkennen.

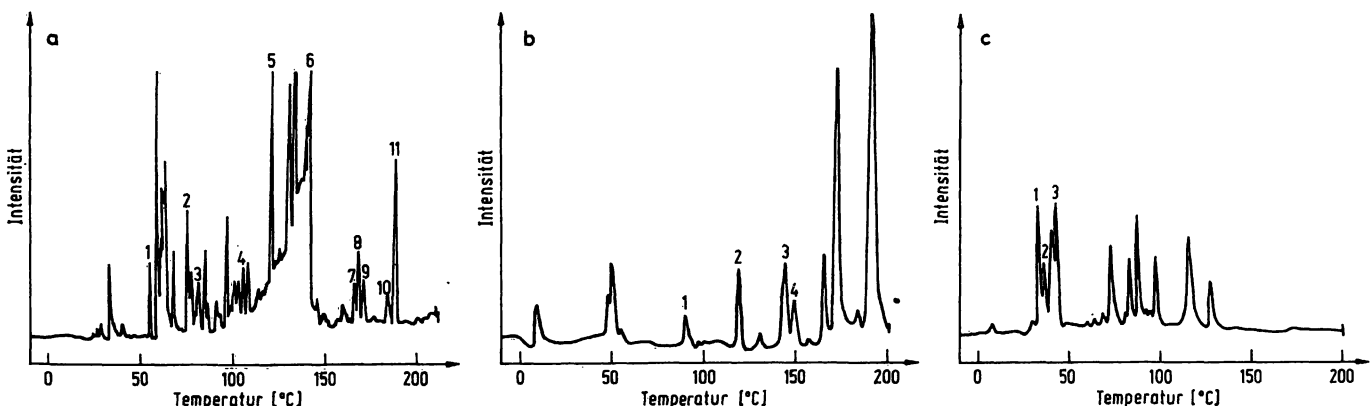


Abb. 4. Verwendung verschiedener Sorptionsmittel im Thermogradientrohr. 2 l Raumluft. Detektor FID. Gaschromatographische Säule 4 m, 20 % Silicon-Öl SE 30 auf Chromosorb G/AW-DNCS, 60–80 mesh. Die Füllungen des Thermogradientrohres waren: a) 10 % Dexsil GC 300 auf Chromosorb G/AW-DMCS 80–100 mesh. 1 Methanol; 2 Aceton; 3 Pentadien; 4 Hexan; 5 Benzol; 6 Toluol; 7–9 *o*, *m*, *p*-Xylol; 10–11 Trimethylbenzole; b) Molekularsieb 5 A. 1 Benzol; 2 Toluol; 3–4 Xylole; c) Porapak Q. 1 Methan; 2 Äthylen; 3 Äthan.

Literatur

1. Angerer, J., Haag, A., Szadkowski, D. & Lehnert, G. (1973), diese Z. 11, 133–134
2. Kaiser, R. E. (1973), Anal. Chem. 45, 965–967
3. Kaiser, R. E. (1972), Chromatographia 5, 281–283
4. Jentzsch, D. (1971), Gas-Chromatographie, S. 17 Franckh'sche Verlagshandlung, Stuttgart
5. Sachs, L. (1972), Statistische Auswertungsmethoden. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York
6. Jentzsch, D. (1971), Gas-Chromatographie, S. 21 Franckh'sche Verlagshandlung, Stuttgart
7. Kaiser, H. (1973), in Methodikum Chimikum (Hrsg. Korte, F., Bd. 1, S. 1–20 Georg Thieme Verlag, Stuttgart
8. Kaiser, R. E. (1965), in Chromatographie in der Gasphase –IV, Quantitative Auswertung. Bd. I, Hochschultaschenbücher 92/92 a, S. 50
9. Cornu, A. & Massot, R. (1966, 1967, 1971), Compilation of Mass Spectral Data – Index de Spectres de Masse, Heyden & Son Ltd., Presses Universitaires de France
10. Stenhagen, E., Abrahamsson, S. & McLafferty, F. W. (1969), Atlas of Mass Spectral Data, Bd. 1 & 2, Interscience Publishers, New York

Dr. rer. nat. J. Angerer
Zentralinstitut für Arbeitsmedizin
2 Hamburg 76
Adolph-Schönfelder-Str. 5

Dr. rer. nat. A. Haag
Institut für Organische Chemie
Universität Erlangen-Nürnberg
852 Erlangen
Henkestraße 42